

Fuel cell system

Patent Number: DE19807878
Publication date: 1999-08-26
Inventor(s): LAMM ARNOLD (DE); WIESHEU NORBERT (DE)
Applicant(s):: BALLARD POWER SYSTEMS (CA); DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)
Requested Patent: DE19807878
Application Number: DE19981007878 19980225
Priority Number(s): DE19981007878 19980225
IPC Classification: H01M8/04
EC Classification: H01M8/04B, H01M8/04C4
Equivalents: AU2507999, EP1060530 (WO9944249), WO9944249

Abstract

A fuel cell system has an anode chamber (12) and a cathode chamber (14) which are separated by a proton- conducting membrane (16). There is a cathode supply line (20) for oxygen-containing gas to the cathode chamber and an anode line for the supply of a liquid coolant/fuel mixture to the anode chamber. The anode chamber is located in an anode circuit comprising a radiator 946), a gas separator (52) and a pump (34). There is a subdivision of the anode circuit into a circulating circuit and a cooling circuit. The latter joins an anode drain line (22) to the anode supply line and has a gas separator with a radiator in the flow direction. The circulating circuit is designed as the bypass line 930) connecting the drain line and the gas separator.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 878 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/04

⑳ Aktenzeichen: 198 07 878.1
㉔ Anmeldetag: 25. 2. 98
㉕ Offenlegungstag: 26. 8. 99

DE 198 07 878 A 1

㉚ **Anmelder:**
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE;
Ballard Power Systems Inc., Burnaby, British
Columbia, CA

㉛ **Vertreter:**
Pat.-Assessoren G. Bauer, T. Dahmen, F. Pöpel, K.
Weiß, W. Wittner, 70327 Stuttgart

㉜ **Erfinder:**
Lamm, Arnold, Dr.-Ing., 89275 Elchingen, DE;
Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE

㉞ **Entgegenhaltungen:**
DE 1 97 01 560 A1
DE 1 96 36 908 A1
DE 43 18 818 A1
WO 96 13 871

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉟ **Brennstoffzellensystem**

㊱ Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum, einer Anodenzuleitung zur Zufuhr eines flüssigen Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches zum Anodenraum, wobei der Anodenraum in einem einen Kühler, einen Gasabscheider und eine Pumpe umfassenden Anodenkreislauf angeordnet ist und der Anodenkreislauf in einen Umwälzkreis und einen Kühlkreis aufgeteilt ist. Insbesondere verbindet der Kühlkreis eine Anodenableitung mit Anodenzuleitung und weist in Strömungsrichtung einen Kühler und einen Gasabscheider auf. Der Umwälzkreis ist als die Anodenabteilung um den Gasabscheider verbindende Bypassleitung ausgebildet.

DE 198 07 878 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind.

Zur Zeit ist zur Verstromung von flüssigen Energieträgern in einem Brennstoffzellensystem mit Protonenaustauschermembran (PEM-Brennstoffzelle) weltweit schwerpunktmäßig die Reformierung von Methanol in einem Gaserzeugungssystem vorgesehen. Dabei wird ein Wasser/Methanol-Gemisch verdampft und in einem Reformier zu Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt. Verdampfung und Reformierung sind hinsichtlich des energetischen Umsatzes sehr aufwendig. Dies hat Wirkungsgradverluste für das Gesamtsystem zur Folge. Darüber hinaus sind Gasaufbereitungsschritte zur Reinigung des Reformierungsgases notwendig. Das gereinigte Gas wird dann dem PEM-Brennstoffzellensystem zugeführt.

Ein weiteres Problem stellt der Wassereinsatz für die Reformierung dar. Das auf der Kathodenseite anfallende Produktwasser reicht zur Deckung des Wasserhaushaltes nicht aus. Hierdurch wird ein separater Wassertank notwendig.

Aus der US-PS 5 599 638 ist ein Brennstoffzellensystem bekannt, das einen aus mehreren miteinander verschalteten Brennstoffzellen bestehenden sogenannten Stack aufweist. Der Anodenraum des Stacks bildet Bestandteil eines Anodenkreislaufes, umfassend einen Wärmetauscher zum Kühlen des vom Anodenausgang abgeleiteten, Kohlendioxid enthaltenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches, einen Zirkulationstank, in welchem das gekühlte Gemisch einem neu zugeleiteten Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugesetzt wird, einem in den Zirkulationstank integrierten Gasabscheider zum Abtrennen von Kohlendioxid, und eine Pumpe zum Zuleiten des Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches aus dem Zirkulationstank in den Anodenraum über eine entsprechende Zuleitung. Das Sauerstoff und Wasserdampf umfassende Kathodenabgas des bekannten Brennstoffzellensystems wird durch einen Wasserabscheider geleitet, wobei das abgeschiedene Wasser dem Anodenkreislauf zuzuführenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugeleitet und ein Teil des verbleibenden Sauerstoffes in die Oxidationsmittelzufuhr für den Kathodenraum geleitet wird.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und kompaktes Brennstoffzellensystem mit protonenleitender Membran mit verbessertem Gesamtwirkungsgrad bereitzustellen. Insbesondere sollen die Aufheizphase des Systems verkürzt, die Kühlfunktion des Anodenkreislaufes verbessert und die Abscheiderate von Brennstoff und Kühlmittel aus dem heißen Anodenabgas erhöht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Brennstoffzellensystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vorgeschlagen. Durch die erfindungsgemäße Aufteilung des Anodenkreislaufes in einen Umwälzkreis und einen Kühlkreis wird der Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems verbessert, wobei durch die separate Ausbildung des Kühlkreises eine effizientere Kühlung und durch die separate Ausbildung des Umwälzkreises eine verbesserte Aufheizung des Brennstoffzellensystems bei dessen Inbetriebnahme erreicht wird.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung verbindet der Kühlkreis eine Anodenableitung mit der Anodenzuleitung und weist in Strömungsrichtung einen Kühler und einen Gasabscheider auf, wobei der Umwälzkreis als die Anodenableitung und den Gasabscheider verbindende Bypassleitung ausgebildet ist. Die Ausgestaltung des Umwälzkreises als Bypassleitung eröffnet die Möglichkeit, bei Betriebsbeginn des Brennstoffzellensystems das Kühlmittel/Brenn-

stoff-Gemisch aus dem Anodenraum ohne Kühlung direkt dem Gasabscheider und danach wieder der Anodenzuleitung zuzuführen, wodurch ein schnelles Aufheizen des Brennstoffzellensystems erreicht wird. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird das Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch aus dem Anodenraum wenigstens teilweise dem Kühlkreis zugeführt, um ein weiteres Aufheizen des Systems zu vermeiden und die Temperatur im Bereich der Betriebstemperatur zu halten.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist der Kühlkreis stromab des Kühlers über ein Thermostatventil an den Umwälzkreis angeschlossen. Vorteilhafterweise erfolgt eine Regelung des Thermostatventils in Abhängigkeit der am Anodenraumeingang gemessenen Temperatur. Mittels dieses Thermostatventils, bei dem es sich beispielsweise um ein Dreiwegeventil handeln kann, wird geregelt, welcher Anteil des Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches jeweils in den Umwälzkreis und den Kühlkreis geleitet wird.

In Ausgestaltung der Erfindung ist in dem Kühlkreis stromauf des Gasabscheiders ein Ionentauscher zum Sammeln und Reinigen des Kühlmittel/Brennstoff-Kondensats vorgesehen. Vorteilhafterweise sind zwischen dem Ionentauscher und dem Gasabscheider in Strömungsrichtung ein Rücksperrentil und ein Handventil vorgesehen. Mittels des Handventils kann der Anteil des Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches eingestellt werden, welches durch den Ionentauscher geleitet werden soll. Der restliche Anteil des Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches wird unter Umgehung des Ionentauschers über das Thermostatventil dem Umwälzkreis und somit dem Gasabscheider zugeführt.

In Ausgestaltung der Erfindung ist dem Gasabscheider zur Abfuhr abgeschiedenen Gases ein zweiter Kühler mit nachgeordnetem Wasserabscheider zugeordnet, wobei der Wasserabscheider zur Abfuhr abgeschiedener flüssiger Bestandteile mit dem Ionentauscher und zur Abfuhr trockenen Gases mit einer Kathodenabgasleitung verbunden ist. Das in dem Gasabscheider abgeschiedene feuchte CO₂-Gas kann somit auf eine möglichst niedrige Temperatur abgekühlt werden, so daß ein möglichst hoher Anteil an Brennstoff (Methanol) und Kühlmittel (Wasser) auskondensierbar ist. Das auskondensierte Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch wird über den Ionentauscher wieder dem Kühlkreis zugeführt.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels in der Zeichnung schematisch dargestellt und im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt in schematischer Darstellung den Prinzipaufbau eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems.

Das in der Figur dargestellte Brennstoffzellensystem umfaßt eine Brennstoffzelle 10, die aus einem Anodenraum 12 und einem Kathodenraum 14 besteht, die durch eine protonenleitende Membran 16 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenzuleitung 18 wird dem Anodenraum 12 ein flüssiges Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugeführt. Als Brennstoff kann hierbei jede bei Zimmertemperatur flüssige und elektrochemisch oxidierbare Substanz mit der allgemeinen Strukturformel $H-[-CH_2O-]_n-Y$ mit $1 \leq n \leq 5$ und $Y=H$ oder $Y=CH_3$ verwendet werden. Das Brennstoffzellensystem des dargestellten Ausführungsbeispiels wird mit flüssigem Methanol als Brennstoff und Wasser als Kühlmittel betrieben. Obwohl im folgenden nur noch die Verwendung eines Wasser/Methanol-Gemisches beschrieben wird, soll der Schutzbereich dieser Anmeldung jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein. Als Kühlmittel kommen insbesondere auch Flüssigkeiten oder ionische beziehungsweise nicht-ionische Zusätze zum Wasser mit guten Frostschutz Eigenschaften in Frage. Bei den mög-

lichen Brennstoffen handelt es sich beispielsweise um verzweigte Varianten obiger allgemeiner Formel, wie zum Beispiel Di- oder Trimethoxymethan.

In den Kathodenraum 14 wird über eine Kathodenzuleitung 20 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. Gemäß dem dargestellten Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 10 wird der Brennstoff an der Anode oxidiert, der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu wird die protonenleitende Membran 16 auf den entsprechenden Oberflächen mit geeigneten Katalysatoren beschichtet. Von der Anodenseite können nun Protonen durch die protonenleitende Membran 16 wandern und sich an der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser verbinden. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallel- beziehungsweise Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen zu einem sogenannten Stack können Spannungen und Stromstärken erreicht werden, die zum Antrieb eines Fahrzeugs ausreichen.

Als Produkt entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Flüssigkeits-/Gasgemisch wird über eine Anodenableitung 22 aus dem Anodenraum 12 abgeführt. Die Restsauerstoff und Wasserdampf enthaltende Kathodenabluft wird über eine Kathodenabgasleitung 24 abgeführt. Um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten, wird die Umgebungsluft im Kathodenraum 14 mit Überdruck bereitgestellt. Hierzu ist in der Kathodenzuleitung 20 ein mit Hilfe eines Elektromotors 26 angetriebener Kompressor 28 angeordnet, der den gewünschten Luftmassenstrom ansaugt und auf das erforderliche Druckniveau verdichtet. Beim Betrieb mit Umgebungsluft wird außerdem vorzugsweise im Eintrittsbereich der Kathodenzuleitung 20 stromauf des Kompressors 28 ein Luftfilter 30 vorgesehen. Ein Teil der für die Komprimierung der Umgebungsluft benötigten Energie kann mit Hilfe eines in der Kathodenabgasleitung 24 angeordneten Expanders 32 zurückgewonnen werden. Vorzugsweise sind der Kompressor 28, der Expander 32 und der Elektromotor 26 auf einer gemeinsamen Welle angeordnet. Die Regelung der Brennstoffzellenleistung erfolgt durch Steuerung oder Regelung der Kompressordrehzahl und damit des zur Verfügung stehenden Luftmassenstromes.

Auf der Anodenseite wird das Wasser/Methanol-Gemisch mit Hilfe einer Pumpe 34 bei einem vorgegebenen Druck zirkuliert, um an der Anode ständig ein Überangebot an Brennstoff zu gewährleisten. Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in der Anodenzuleitung 18 wird mit Hilfe eines Sensors 36 eingestellt, der die Methanolkonzentration in der Anodenzuleitung 18 mißt. In Abhängigkeit von diesem Sensorsignal erfolgt dann eine Konzentrationsregelung für das Wasser/Methanol-Gemisch, wobei das flüssige Methanol aus einem Methanoltank 38 über eine Methanolzuführungsleitung 40 zugeführt und mit Hilfe einer nicht näher gezeigten Einspritzdüse 44 in die Anodenzuleitung 18 eingespritzt wird. Der Einspritzdruck wird durch eine in der Methanolzuführungsleitung 40 angeordnete Einspritzpumpe 42 erzeugt. Dem Anodenraum 12 wird somit ständig ein Wasser/Methanol-Gemisch mit konstanter Methanolkonzentration zugeführt.

Aus dem durch die Anodenableitung 22 abgeführten Flüssigkeits-/Gasgemisch muß nun das mit Methanol- und Wasserdampf angereicherte Kohlendioxid abgetrennt werden. Dazu ist erfindungsgemäß eine Aufteilung des Anodenkreislaufes in einen Umwälzkreis U und einen Kühlkreis K vorgesehen. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel teilt sich hierzu die Anodenableitung 22 in eine Kühlleitung 48 und eine Umwälzleitung 50.

Die Umwälzleitung 50 führt zu einem Gasabscheider 52,

in welchem das Kohlendioxid abgetrennt wird. Das in dem Gasabscheider 52 verbleibende Wasser/Methanol-Gemisch wird über eine Leitung 54 in die Anodenzuleitung 18 zurückgeführt.

Das in dem Gasabscheider 52 abgetrennte feuchte Kohlendioxidgas wird in einem Kühler 56 auf eine möglichst niedrige Temperatur abgekühlt und in einem nachgeordneten Wasserabscheider 58 wird weiteres Methanol und Wasser auskondensiert. Das verbleibende trockene Kohlendioxid mit einem geringen Gehalt an Restmethanol wird über eine Leitung 60 der Kathodenabgasleitung 24 zugeführt, wo es mit der sauerstoffreichen Kathodenabluft vermischt und in einem in der Kathodenabgasleitung 24 stromab der Einmündung der Leitung 60 angeordneten Abgaskatalysator 62 zu Kohlendioxid und Wasserdampf umgesetzt wird. Um zumindest einen Teil des Wasserdampfes als Wasser aus der Kathodenabluft abzutrennen, sind stromauf und stromab des Expanders 32 zwei weitere Wasserabscheider 64, 66 in der Kathodenabgasleitung 24 angeordnet. Hierbei dient der Expander 32 als kompakte Kondensationsturbine, an deren Ausgang wiederum ein Teil des Wasserdampfes auskondensiert. Zusätzlich wird die Kathodenabluft im Anschluß an den Abgaskatalysator 62 mit Hilfe eines Wärmetauschers 68 und eines dem Wärmetauscher 68 zugeordneten, nicht näher dargestellten Temperatursensors auf ein vorgegebenes Temperaturniveau heruntergekühlt. Erst durch diese Kombination von Temperaturregelung und Kondensationsturbine kann ein positiver Wasserhaushalt des Gesamtsystems gewährleistet werden. Das in den Wasserabscheidern 64, 66 gesammelte Wasser wird anschließend über eine Rückspeiseseite 70 mit integrierter Rückspeisepumpe 72 in den noch zu beschreibenden Kühlkreis zurückgeleitet.

In dem Kühlkreis K ist stromab des Anodenausganges in der Kühlleitung 48 ein Kühler 46 zum Kühlen des Flüssigkeits-/Gasgemisches vorgesehen. Der Ausgang des Kühlers ist über eine Weiterführung der Kühlleitung 48 an einen Ionentauscher 74 angeschlossen. Der Ionentauscher 74 dient zum Sammeln und Reinigen des von dem Kühler 64 sowie von dem Wasserabscheider 58 kommenden Wasser/Methanol-Gemisches sowie des über die Rückspeiseseite 70 in den Kühlstrom zurückgeleiteten kathodenseitig angefallenen Produktwassers. Der Ausgang des Ionentauschers 74 ist über eine Leitung 76 stromauf des Gasabscheiders 52 der Umwälzleitung 50 zugeführt, wobei in der Leitung 76 in Strömungsrichtung ein Rücksperrventil 82 und ein Handventil 84 vorgesehen sind.

Bei der Inbetriebnahme des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems wird dem Anodenraum 12 der Brennstoffzelle 10 über die Anodenzuleitung 18 ein Wasser/Methanol-Gemisch zugeleitet. Das an der Anode entstehende Produkt, ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas, wird über die Anodenableitung 22 dem Kühlkreis K und dem Umwälzkreis U zugeführt. Da das Thermostatventil 80 bei Inbetriebnahme des Brennstoffzellensystems so geschaltet ist, daß der Umwälzkreis U voll geöffnet ist, durchfließt das Flüssigkeits-/Gasgemisch fast vollständig den Umwälzkreis U, da der im Kühlkreis K befindliche Kühler 46 einen deutlich größeren Fließwiderstand darstellt.

Über die Leitung 50 des Umwälzkreises U wird das Gemisch dem Gasabscheider 52 zugeführt, wo wie vorstehend beschrieben das Kohlendioxidgas abgeschieden wird. Das verbleibende Wasser/Methanol-Gemisch wird über die Leitung 50 der Anodenzuleitung 18 wieder zugeführt, wobei über die Einspritzpumpe 42 neues Methanol eingespritzt wird. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird das Thermostatventil 80 in Abhängigkeit der am Eingang des Anodenraumes 12 gemessenen Temperatur derart geschaltet, daß ein gegebener Anteil des Flüssigkeits-/Gasgemisches

durch den Kühlkreis K und den Kühler 46 läuft.

Das dem Ionentauscher 74 nachgeschaltete Handventil 84 wird so eingestellt, daß ein bestimmter Anteil (beispielsweise 10%) des durch den Kühler 46 fließenden Gemisches durch den Ionentauscher 74 geleitet wird. Der restliche Anteil des Gemisches wird nach dem Kühler 46 über das Thermostatventil 80 dem Gasabscheider zugeführt.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum (12) und einem Kathodenraum (14), die durch eine protonenleitende Membran (16) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (20) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (14), einer Anodenzuleitung (18) zur Zufuhr eines flüssigen Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches zum Anodenraum (12), wobei der Anodenraum (12) in einem einen Kühler (46), einen Gasabscheider (52) und eine Pumpe (34) umfassenden Anodenkreislauf angeordnet ist, **gekennzeichnet durch** eine Aufteilung des Anodenkreislaufes in einen Umwälzkreis (U) und einen Kühlkreis (K).
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlkreis (K) eine Anodenableitung (22) mit der Anodenzuleitung (18) verbindet und in Strömungsrichtung einen Kühler (46) und einen Gasabscheider (52) aufweist und daß der Umwälzkreis als die Anodenableitung (22) und den Gasabscheider (52) verbindende Bypassleitung (50) ausgebildet ist.
3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlkreis (K) stromab des Kühlers (46) über ein Thermostatventil (80) an den Umwälzkreis (U) angeschlossen ist.
4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Regelung des Thermostatventils (80) in Abhängigkeit der am Anodenraumeingang gemessenen Temperatur erfolgt.
5. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kühlkreis (K) stromauf des Gasabscheiders (52) ein Ionentauscher (74) vorgesehen ist.
6. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Ionentauscher (74) und dem Gasabscheider (52) in Strömungsrichtung ein Rücksperrentil (82) und ein Handventil (84) vorgesehen sind.
7. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gasabscheider (52) zur Abfuhr abgeschiedenen Gases ein zweiter Kühler (56) mit nachgeordnetem Wasserabscheider (58) zugeordnet ist, wobei der Wasserabscheider (58) zur Abfuhr abgeschiedener flüssiger Bestandteile mit dem Ionentauscher (74) und zur Abfuhr trockenen Gases mit einer Kathodenabgasleitung (24) verbunden ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

